Untersuchungen in der Camphergruppe.

Über einige Abkömmlinge des β-Naphtochinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

RICHARD KOREFF

aus Prag.

ZÜRICH

Druck von Orell Füssli & Co.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0096

Untersuchungen in der Camphergruppe.

Über einige Abkömmlinge des β-Naphtochinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

RICHARD KOREFF

aus Prag.

ZÜRICH
Druck von Orell Füssli & Co.
1886.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. GOLDSCHMIDT

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1885 bis Januar 1886 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums Zürich ausgeführt. — Es möge mir hier gestattet sein, *Herrn Professor Dr. H. GOLDSCHMIDT*, auf dessen Veranlassung ich diese Untersuchungen begonnen habe, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für den fortdauernden Beistand, den er mir während meines Studiums und vor Allem bei der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess.

Untersuchungen in der Camphergruppe.

Bis vor kurzer Zeit war man im Unklaren, ob man das im Molekül des Camphers, $C_{10} H_{16} O$, enthaltene Sauerstoffatom als Carbonyl-Sauerstoff annehmen solle, oder aber, ob sich dasselbe in einer äthylenoxydartigen Bindung befinde.

Zur Aufklärung dieses Zweifels trug die, von Hrn. Prof. *V. Meyer* entdeckte Hydroxylaminreaction wesentlich bei. Bekanntlich vermögen mit Hydroxylamin, entweder mit dem salzsauern Salze oder mit der freien Base, nur solche sauerstoffhaltige Körper zu reagiren, welche den Sauerstoff entweder als Aldehyd- oder als Ketonsauerstoff enthalten, d. h. mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden. Die Reaction verläuft dann so, dass sich unter Wasseraustritt ein Oximkörper bildet. Z. B.:

$$C_6 H_5 - CO - C_6 H_5 + H_2 NOH = H_2 O + C_6 H_5 - C(NOH) - C_6 H_5$$

Im Falle einer anderen Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff vermag man auf keinerlei Weise einen Ersatz von Sauerstoff durch die Isonitrosogruppe zu bewerkstelligen. Diese Reaction wurde im hiesigen Laboratorium an vielen Aldehyden und Ketonen studiert, unter anderem unterwarf auch Hr. Dr. *E. Nägeli*[1]) den Campher der Einwirkung von Hydroxylamin.

[1]) Ber. XVI, 494, 2981. Ber. XVII, 805.

In Alkohol gelöster Campher wurde mit durch Soda aus seinem salzsauern Salz frei gemachtem Hydroxylamin entweder gekocht oder einige Zeit ruhig stehen gelassen.

Als Einwirkungsprodukt resultirte ein stickstoffhaltiger Körper, welcher in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 115° C. und Siedepunkt 259° C. erhalten wurde; er war in Säuren und Alkalien löslich und entsprach der Formel $C_{10}H_{17}NO$. Nach dieser Bildungsweise und den Eigenschaften, die diese Verbindung zeigte, musste man annehmen, dass der Sauerstoff des Camphers durch die Isonitrosogruppe ersetzt worden war und ein Körper aus der Klasse der Oxime resultirte, und aus dem Eintritt dieser Reaction musste man schliessen, dass der Sauerstoff des Camphers einer Carbonylgruppe angehöre. Der neu entstandene Körper wurde als Camphoroxim $C_{10}H_{16}NOH$ bezeichnet.

Bekanntlich hat *E. Nägeli* gezeigt, dass das Camphoroxim durch Acetylchlorid eine Wasserabspaltung erleidet und in eine anhydridartige Verbindung der Formel $C_{10}H_{15}N$ übergeht. Nägeli zeigte dann weiter, dass die neue Verbindung, eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 216° C., bei Erwärmen mit alkoholischem Kali wiederum Wasser aufzunehmen im Stande ist und hiebei ein Isomeres des Camphoroxims, das Isocamphoroxim (F. P. = 125°), liefert.

H. Goldschmidt und *R. Zürrer*[1]) haben später das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ und das Isocamphoroxim einer näheren Untersuchung unterzogen. Sie fanden vor allem, dass das Isocamphoroxim nicht das letzte Einwirkungsproduct der alkoholischen Kalilauge auf das Anhydrid ist, vielmehr

[1]) Ber. XVII, 2069.

nimmt bei längerer Einwirkung das Isocamphoroxim noch ein Molekül Wasser auf und geht unter Abgabe von Ammoniak in eine stickstofffreie Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ über. Dieser neue Körper, der vollständig das Verhalten einer Säure zeigt, wurde mit dem Namen Campholensäure belegt und die Constitution desselben durch die Formel $C_9H_{15}COOH$ ausgedrückt. Daraus folgte dann weiter, dass das Isocamphoroxim aller Wahrscheinlichkeit nach das Amid der Campholensäure, $C_9H_{15}CONH_2$, und das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ das zugehörige Nitril, $C_9H_{15}CN$, vorstellt. Diese Anschauung wurde noch dadurch bestätigt, dass das Isocamphoroxim aus der Campholensäure erhalten werden konnte und zwar durch Erhitzen ihres Ammonsalzes auf 250°; ferner gelang es auch, das Isocamphoroxim durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ umzuwandeln, Bildungsweisen, die den Darstellungen der Amide resp. Nitrile organischer Säuren entsprechen.

Die Nitrilnatur des Camphoroximanhydrides haben *Goldschmidt* und *Zürrer* ferner durch die Einwirkung von Hydroxylamin bestätigt. Wie *Tiemann*[1]) gezeigt hat, vermögen die Nitrile organischer Säuren die Elemente des Hydroxylamins zu addieren, wobei sie in sogenannte Amidoxime übergehen. Das Camphoroximanhydrid verhält sich nun Hydroxylamin gegenüber in gleicher Weise, es liefert eine amidoximartige Verbindung, der die Formel $C_9H_{15}CNH_2NOH$ zugeschrieben wurde.

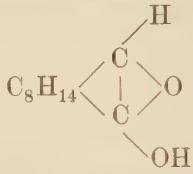
Bald nach der Publication der Arbeit von *Goldschmidt*

---

[1]) Ber. XVII, 126, 1685.

und *Zürrer* haben *Kachler* und *Spitzer*[1]) nachgewiesen, dass die Campholensäure mit einer von ihnen schon früher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf β-Bibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$, gewonnenen Verbindung, die sie als Oxycampher bezeichneten, identisch ist.

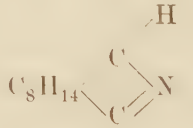
Sie bestritten die von *Goldschmidt* und *Zürrer* aufgestellte Formel der Campholensäure, nahmen in dieser überhaupt keine Carboxylgruppe an, sondern schrieben ihr, ihrer Bildung aus Bibromcampher wegen, die Constitutionsformel



zu.

Mein verehrter Lehrer, Herr Prof. *Goldschmidt*, hat mich nun veranlasst, neue Belege für die von ihm und *Zürrer* aufgestellte Formel der Campholensäure zu erbringen.

Die Auffassung der Campholensäure als Carbonsäure zwingt zugleich dem Camphoroximanhydrid die Formel eines Nitriles zuzutheilen; ist hingegen die Campholensäureformel von *Kachler* und *Spitzer* richtig, so kann das Anhydrid kein Nitril sein, vielmehr müsste man die Constitution desselben wohl durch das Schema



ausdrücken.

Ich habe nun das Camphoroximanhydrid einer näheren Untersuchung unterworfen und geprüft, ob dasselbe die

[1]) Ber. XVII, 2400.

den Nitrilen eigenthümlichen Reactionen zu geben im Stande ist. Bezüglich einer Reaction, der Amidoximbildung mittels Hydroxylamin, haben, wie schon oben bemerkt, *Goldschmidt* und *Zürrer* die vollständige Analogie mit den Nitrilen nachgewiesen.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf das Camphoroximanhydrid.

Ich versuchte nun zuerst, ob das Camphoroximanhydrid durch Erhitzen mit den salzsauren Salzen aromatischer Basen *Amidine* zu liefern im Stande sei.

Bekanntlich hat *Bernthsen* [1]) gezeigt, dass Nitrile mit solchen Salzen auf höhere Temperatur erhitzt Amidine geben. So entsteht z. B. durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem Anilin auf 170° salzsaures Äthenylphenylamidin [2]):

$$CH_3CN + C_6H_5NH_2 . HCl = CH_3 - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} . HCl$$

Ich erwartete nun, dass das Camphoroximanhydrid mit salzsaurem Anilin eine analoge Verbindung

$$C_9H_{15} - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} . HCl$$

liefern würde, nach der Gleichung

$$C_9H_{15}CN + C_6H_5NH_2 . HCl = C_9H_{15} - C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} . HCl$$

3 *gr* des Anhydrides wurden mit 2,5 *gr* salzsaurem Anilin 6 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf

[1]) Ann. Chem. 184. 324.
Ann. Chem. 184. 358.

220—230 ° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht, der filtrirte wässerige Auszug mit Ammoniak übersättigt und sodann mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Thierkohle, soweit es möglich war, entfärbt und dann eingedunstet. Es hinterblieb ein dunkelgefärbtes dickliches Oel, das selbst durch wochenlanges Stehen über Schwefelsäure nicht fest erhalten werden konnte.

Dasselbe löste sich in verdünnten Säuren und wurde durch Alkalien unverändert wieder ausgefällt. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{16}H_{22}N_2$.

0,063 *gr* Substanz gaben 6,6 *ccm* feuchten Stickstoff bei einer Temperatur von 20° C. und einen Barometerstand von 724 *mm*.

Berechnet	Gefunden
N ... ... 11,57 %	11,37 %

Die neue Verbindung wäre als *Camphenylphenylamidin* zu bezeichnen.

Einwirkung von salzsaurem p-Toluidin auf Camphoroximanhydrid.

Ich habe das Camphoroximanhydrid auch der Behandlung mit salzsaurem p-Toluidin unterworfen, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu einem festen Amidine zu gelangen. Dies traf auch in der That zu, indem das Einwirkungsproduct ein schön krystallisirter Körper war.

Je 4 *gr* Anhydrid wurden mit 3 *gr* salzsaurem p-Toluidin eingeschmolzen und auf 250 ° erhitzt. Der wässerige Auszug des Röhreninhaltes gab mit Ammoniak versetzt einen dicken, hellgelben Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt. Schliesslich

erhielt ich glänzend weisse, feine Nädelchen vom Schmelzpunkte 114—115 ° C. Sie erwiesen sich als nach der Formel $C_{17}H_{24}N_2$ zusammengesetzt.

0,108 *gr* Substanz gaben 10,7 *ccm* feuchten Stickstoff, bei einer Temperatur von 17 ° C. und einem Barometerstand von 720 *mm*.

Berechnet	Gefunden
N ... ... 10,94 o/o	10,87 °/o

Die Reaction verlief nach der Gleichung:

$$C_9H_{15}CN + C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} HCl =$$

$$C_9H_{15}—C\begin{cases}NC_6H_4(CH_3)\\NH_2\end{cases} . HCl$$

und der neu entstandene Körper wäre als *Camphenyl-p-Tolylamidin* zu bezeichnen.

So zeigt also das Camphoroximanhydrid in dieser Hinsicht ein ganz gleiches Verhalten wie die Nitrile. Es ist hiemit ein neuer Beweis für die Nitrilnatur desselben erbracht.

Reduction des Camphoroximanhydrides.

Ich habe das Anhydrid $C_{10}H_{15}N$ der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unterworfen, um zu sehen, ob dasselbe wie die Nitrile unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen im Stande ist, in ein Amin überzugehen, wie es seiner Zeit *Mendius* [1]) gezeigt hat. So geht z. B. Acetonitril durch Anlagerung von Wasserstoff in Äthylamin über.

$$CH_3CN + 4H = CH_3CH_2NH_2$$

[1]) Ann. Chem. 127, 129.

Die Reduction unternahm ich zunächst in der Weise, dass ich in einem grossen Kolben Zink mit verdünnter Schwefelsäure und dem zu reducirenden Anhydrid übergoss und die Wasserstoffentwicklung durch mehrere Wochen hindurch im Gange erhielt. Hiebei wurde in der That ein kleiner Theil des Anhydrides reducirt. Weit bessere Ausbeuten erhielt ich, als ich analog der Vorschrift, welche *Bernthsen* [2]) für die Darstellung des Phenäthylamins, $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . NH_2$ aus Benzylcyanid angiebt, verfuhr. Das Anhydrid wurde in viel Weingeist gelöst, in die Lösung viel Zink eingetragen und durch successiven Zusatz von etwas Salzsäure eine schwache Wasserstoffentwickelung bewirkt, die durch drei Wochen im Gang erhalten wurde. Nach dieser Zeit wurde der grösste Theil des Alkohols verdampft, die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, wodurch alle vorhandenen basischen Bestandtheile an die Salzsäure abgegeben wurden. Die salzsaure Lösung wurde eingeengt, wobei sich ein in farblosen dünnen Blättchen krystallisirender Körper ausschied. Die Krystalle gehörten, nach freundlicher Mittheilung des Herrn Prof. *Treadwell,* dem orthorhombischen System an. Sie waren, wie die Untersuchung ergab, das salzsaure Salz einer Base $C_{10}H_{19}N$.

0,1144 *gr* Substanz gaben 0,0876 Chlorsilber

Berechnet für $C_{10}H_{19}N . HCl$	Gefunden
Cl ... ... 18,73 %	18,94 %.

Das Salz löste sich sehr leicht in Wasser auf und

[2]) Ann. Chem. 184, 304.

gab, mit Platinchlorid versetzt, einen hellgelben Niederschlag, dem die Formel $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$ zukommt.

0,1385 *gr* Substanz gaben 0,0374 *gr* Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt ... ... 27,19 %	27,00 %

Neben dem oben beschriebenen farblosen Salz beobachtete ich einmal bei einem Reductionsversuch eine kleine Menge gelblicher Krytalle, welche dem monoklinen System angehörten und im Wasser weniger löslich waren als die farblosen. Die erhaltene Quantität reichte zu einer Analyse nicht aus.

Die freie Base $C_{10}H_{19}N$ konnte ich nicht in reinem Zustande erhalten. Wenn ich die Lösung des Salzes mit Ätzkali oder Ammoniak versetzte, so schieden sich weisse Flocken von schwach basischem Geruche aus, welche sich sofort bräunten und harzartige Consistenz annahmen. Jedenfalls geht aus meinem Versuche klar hervor, dass das Anhydrid genau so wie ein Nitril vier Wasserstoffatome aufzunehmen vermag und in eine Base übergeht, was eine neue Stütze für die Nitrilformel dieses Körpers und damit auch für die Auffassung der Campholensäure als Carbonsäure ist. Die Entstehung der Base vollzieht sich dann nach folgender Gleichung:

$$C_9H_{15}CN + 4H = C_9H_{15}CH_2NH_2.$$

Da die Reduction auf die beschriebene Weise ausgeführt immer sehr schlechte Ausbeuten liefert, musste ich es mir versagen, die Untersuchung dieser neuen Base, welcher der Name *Camphylamin* beigelegt wurde, weiter fortzusetzen. Nach Abschluss meiner Arbeiten über Campher hat Hr. Prof.

Goldschmidt[1]) gemeinschaftlich mit Hrn. *Schulhof* die Beobachtung gemacht, dass die Reduction des Camphoroximanhydrides durch Einwirkung von Natrium auf dessen alkoholische Lösung weit glatter vor sich geht; sie konnten das freie Camphylamin isolieren und fanden, dass dasselbe eine farblose Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften und einem Siedepunkt von 196—197° C. ist.

Verhalten von Bromsubstitutionsproducten des Camphers gegen Hydroxylamin.

Bezüglich der Frage nach der Constitution der Campholensäure, die ja, wie schon oben erwähnt, auch aus β-Bibromcampher erhalten wurde, schien es von Interesse das Verhalten der Bromsubstitutionsproducte des Camphers gegen Hydroxylamin zu untersuchen. Wie schon erwähnt, geht der Campher durch freies Hydroxylamin in das Camphoroxim über. Auch salzsaures Hydroxylamin vermag, wie ich mich überzeugt habe, diese Umwandlung zu bewirken, allerdings nicht in so glatter Weise, indem hiebei stets neben Camphoroxim auch sein Anhydrid auftritt.

Die Bromsubstitutionsproducte des Camphers zeigen nun ein total verschiedenes Verhalten, es ist mir nicht gelungen, dieselben in camphoroximartige Verbindungen zu überführen.

Zuerst untersuchte ich den *Monobromcampher*.

Dieses Präparat stellte ich mir nach der Vorschrift von *Keller*[2]) dar, indem ich 30 Theile Campher und 32 Theile Brom in 18 Theilen Chloroform löste, diese Mischung einige Stunden lang stehen liess und das Chloroform abdestil-

[1]) Ber. XVIII, 3297.
[2]) Jahresber. 1880, 726.

lirte. Der Rückstand, Monobromcampher, wurde mit Alkohol gewaschen und aus Äther umkrystallisirt. Etwas von diesem so erhaltenen Präparate wurde alsdann in heissem Alkohol gelöst und mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade gekocht. Hiebei war aber gar keine Einwirkung zu beobachten, vielmehr liess sich die ganze Menge des angewendeten Körpers unverändert zurückgewinnen. Ich hoffte nun durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° ein besseres Resultat zu erzielen. Nach mehrtägigem Erhitzen war beinahe aller Monobromcampher noch unverändert, nur ganz geringe Spuren einer gelben harzigen Substanz, die Stickstoff enthielt, waren entstanden. Dieselbe war aber, wie aus ihrer Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien hervorging, kein Oxim.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Monobromcampher mit freiem Hydroxylamin wurde zwar die Bildung eines oximartigen Körpers beobachtet, derselbe erwies sich aber als bromfrei und war nach Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften nichts anderes als Camphoroxim. Das freie Hydroxylamin hatte eben, wie dies andere Reductionsmittel auch thun, den Monobromcampher in Campher verwandelt, welcher dann mit dem überschüssigen Hydroxylamin in gewöhnlicher Weise reagirte.

Ferner wurde der *α-Bibromcampher* der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen. Ich stellte mir dieses Präparat ausgehend von Monobromcampher dar, indem ich letztern mit Brom, ein Molekül, 6 Stunden auf 120° erhitzte und den erhaltenen Syrup einige Zeit stehen liess; daraus schieden sich Krystalle ab, die umkrystallisirt den

Schmelzpunkt des α-Bibromcamphers 61° besassen.[1]) Weder auf dem Wasserbade, noch beim Erhitzen auf 180° war die Bildung eines Oxims zu beobachten; auch hiebei bildeten sich geringe Mengen des gelben stickstoffhaltigen Öles.

Endlich zog ich noch den *β-Bibromcampher* in den Bereich meiner Untersuchungen. Dieser wird nach der Vorschrift von *Kachler* und *Spitzer* (l. c.) durch Erhitzen von Monobromcampher mit überschüssigem Brom auf 120—125° dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisirt stellte derselbe einen farblosen Körper vom richtigen Schmelzpunkte 125° vor. Doch auch bei dieser Verbindung war unter keinen Umständen die Bildung eines Oxims zu beobachten.

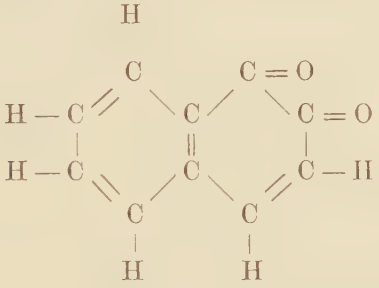
Es zeigen also die gebromten Substitutionsproducte des Camphers Hydroxylamin gegenüber ein ganz anderes Verhalten wie Campher selbst. Diese Verschiedenheit zeigt sich auch, wie *Balbiano*[2]) gezeigt hat, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin. Während Campher mit Phenylhydrazin leicht unter Bildung eines Öles, des Campherphenylhydrazins, $C_{10}H_{16}N_2HC_6H_5$ reagirt, wirkt Phenylhydrazin auf Bromcampher nur unter weitgreifender Zersetzung ein. Auch *Kachler* und *Spitzer* (l. c.) haben bezüglich des Monobromcamphers und des β-Bibromcamphers gezeigt, dass Phosphorpentachlorid auf dieselben keine Einwirkung ausübt, während es doch mit Campher sehr leicht in Reaction tritt. Es wäre daher wohl möglich, dass die Bromsubstitutionsproducte des Camphers ihr Sauerstoffatom in anderer Bindung enthalten, als der Campher selbst.

[1]) Kachler und Spitzer, Monatshefte für Chemie 1882, 205.

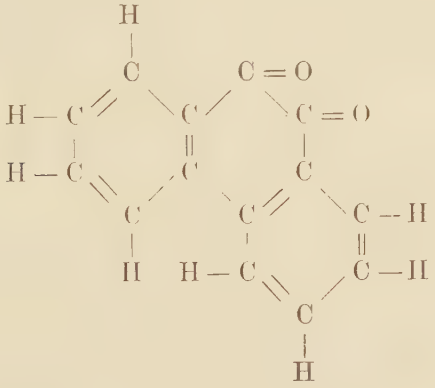
[2]) Gazz. chim. XV, 246.

Über einige Abkömmlinge des β-Naphtochinons.

Das β-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ wurde zuerst von *Stenhouse* und *Groves*[1]) durch Oxydation von β-Amidonaphtol erhalten. *Liebermann*[2]) stellte für dasselbe zuerst die Constitutionsformel



auf, in dem er es als ein Analogon des Phenanthrenchinons



auffasste.

---

[1]) Ann. 189, 153.
[2]) Ber. XIV, 1315.

Diese Formel wurde dann von *Jacobson*[1]) auf folgendem Wege bewiesen:

β-Naphtochinon geht bei der Oxydation in Phtalsäure über. Daraus folgt, dass die beiden Sauerstoffatome sich an ein und demselben Benzolring des Naphtalins befinden müssen. Die Stellung zu einander ergibt sich durch folgende Versuche:

Nitro-β-acetonaphtalid, das seiner Darstellung aus β-Naphtylamin zufolge die Gruppe NHC_2H_3O in der β-Stellung enthalten muss, geht beim Kochen mit Natronlauge in das Nitronaphtol vom Schmelzpunkte 102—103° über. Die Hydroxylgruppe desselben befindet sich ebenfalls in der β-Stellung. Wird nun dieses Nitronaphtol reducirt, so bildet sich ein Amido-β-Naphtol

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ OH\ (\beta) \end{cases}$$

Durch Oxydation desselben nach der Gleichung

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ OH\ (\beta) \end{cases} + O = NH_3 + C_{10}H_6O_2$$

erhält man glatt β-Naphtochinon. Daraus folgt, dass sich in der That ein Sauerstoffatom im β-Naphtochinon in der β-Stellung befinden muss.

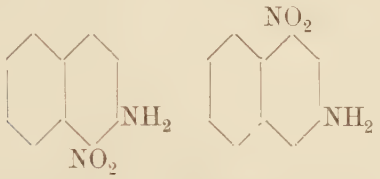
Die Stellung des zweiten Sauerstoffatoms ergab sich durch folgende Versuche:

Das dem β-Nitroacetonaphtalid zu Grunde liegende Nitro-β-Naphtylamin gieng durch Diazotirung und Kochen des entstandenen Diazokörpers mit Alkohol in α-Nitronaphtalin über. Es befindet sich also in diesem Nitronaphtylamin die

[1]) Ber. XIV, 803, 1791.

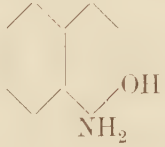
Nitrogruppe in der α-Stellung, und daher kann ihm nur eine von folgenden zwei Constitutionsformeln zukommen:

I. II.



Nun wurde Nitro-β-acetnaphtalid $C_{10}H_6 \begin{matrix} NO_2 \\ NHCOCH_3 \end{matrix}$ der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen. Hiebei resultirte eine Anhydrobase, ein Äthenylnaphtylendiamin $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ N \end{matrix} > C - CH_3$.

Da nun derartige Anhydrobasen nur aus solchen Nitroamidoverbindungen erhalten werden, die die Nitro- und die Amidogruppe in benachbarter Stellung enthalten, so ist damit die Formel I für das Nitro-β-Naphtylamin sehr wahrscheinlich gemacht. Das von diesem derivirende Amidonaphtol besitzt dann die Constitutionsformel:



und das β-Naphtochinon selbst, welches ja aus diesem Amidonaphtol entsteht, muss dann das eine Sauerstoffatom in der β und das andere benachbart dazu, in der α-Stellung enthalten, wie dies in der oben angegebenen Formel ausgedrückt wurde.

Die Analogie zwischen β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon hat sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin

auf diese beiden Verbindungen ergeben, wie *H. Goldschmidt* [1]) gezeigt hat. In beiden Fällen resultirt nämlich beim Kochen der alkoholischen Lösungen der Chinone mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade ein Monoximidokörper.

$$\begin{array}{ll} C_6H_4 - CO & C_6H_4 - CO \\ | \quad\quad | & | \quad\quad | \\ C_6H_4 - C = NOH & C_2H_2 - C = NOH \end{array}$$

Wird die alkoholische Lösung dieser beiden Monoximidokörper mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr auf 160—170° erhitzt, so geben beide Anhydride von Dioximidokörpern:

$$\begin{array}{ll} C_6H_4 - C = N & C_6H_4 - C = N \\ | \quad\quad | \quad\quad > O & | \quad\quad | \quad\quad > O \\ C_6H_4 - C = N & C_2H_2 - C = N \end{array}$$

Letztere Verbindung ist also als das Anhydrid eines *Diisonitrosonaphtalindihydrürs* oder *β-Naphtochinondioxims*.

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = NOH \\ | \quad\quad | \\ C_2H_2 - C = NOH \end{array}$$ aufzufassen.

Dieses *β*-Naphtochinondioxim selbst ist dann von *H. Goldschmidt* und *H. Schmid* [1]) [2]) dargestellt worden. Man erhält es, wenn man *β*-Nitroso-*α*-Naphtol $C_{10}H_6 \begin{cases} O\ (\alpha) \\ NOH\ (\beta) \end{cases}$ oder *α*-Nitroso-*β*-Naphtol $C_{10}H_6 \begin{cases} O\ (\beta) \\ NOH\ (\alpha) \end{cases}$ in concentrirter methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Reinigung wird die Masse in Wasser gegossen, und der

[1]) Ber. XVI, 2178; XVII, 215.
[2]) Ber. XVII, 2066.

ausgeschiedene hellgelbe Körper abfiltrirt. Um ihn von etwas allenfalls beigemengtem Anhydrid zu befreien, wird er in kalter, verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit kalter, verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende Substanz wird dann erst aus heissem Wasser umkrystallisirt, sodann in heissem Benzol gelöst und auf Zusatz von heissem Ligroin ausgefällt; so erhält man hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 149° C. Mit dem eingehendern Studium dieses Körpers wurde ich von Herrn Prof. *H. Goldschmidt* betraut.

Silbersalz des β-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6 \begin{cases} NOH\ (\alpha) \\ NOAg\ (\beta). \end{cases}$

Goldschmidt und *Schmid* erhielten ein Natrium- und ein Silbersalz des β-Naphtochinondioxims, ohne sie jedoch näher zu untersuchen. Wie ich nun gefunden, lassen sich auch Calcium-, Barium-, Strontium- und Magnesiumsalze darstellen, indem man die ammoniakalische Lösung des β-Naphtochinondioxims mit den entsprechenden Salzen erwärmt. Genauer untersucht habe ich nur das *Silbersalz.* 1,5 *gr* des β-Naphtochinondioxims wurde in wenig alkoholischem Ammoniak gelöst und mit einem Überschuss von alkoholischer Silbernitratlösung gefällt. Es fiel sofort das Silbersalz in Form eines dunkelrothen Niederschlages, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurde.

Silberbestimmung:

I. 0,1446 *gr* Substanz gaben 0,0527 Silber
II. 0,2508 *gr* „ „ 0,0927 „

Berechnet für $C_{10}H_7N_2O_2Ag$	Gefunden
Ag ... 36,92	I. 36,44%
	II. 36,96%

Aus diesen Analysen geht hervor, dass in dem Diisonitrosonaphtalindihydür nur ein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar ist, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies der β-Wasserstoff, wie sich aus der Untersuchung der Monomethyläther (siehe weiter unten) ergeben hat.

Später hat *Ilinski*[1]) das *Kaliumsalz* des β-Naphtochinondioxims, das er durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali und Äther als braunrothen Niederschlag erhielt, beschrieben. Auch dieses enthält nur ein Atom Metall, besitzt also die Formel $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\ (\alpha)\\NOK\ (\beta)\end{cases}$

Untersuchung der Monomethyläther des β-Naphtochinondioxims.

Um zu diesen zu gelangen, stellte ich mir das Silbersalz in grösserer Menge dar und liess darauf in ätherischer Lösung die berechnete Menge Jodmethyl einwirken. Nachdem einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht worden war, wurde die ätherische Lösung unter Zuhültenahme von Thierkohle gereinigt und nachher im Vacuum langsam verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein gelbes, an der Luft sich rasch bräunendes Öl, welches in Alkalien löslich war. Seiner unerquicklichen Eigenschaften und der schlechten Ausbeute wegen konnte es nicht analysirt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach hatte ich es hier

[1]) Ber. XIX, 342.

mit dem β-Methyläther des β-Naphtochinondioxims von der Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}NOCH_3(\beta)\\NOH(\alpha)\end{matrix}$ zu thun. Ich erhielt diesen Körper, wie später gezeigt wird, auch auf einem anderen Wege, wodurch diese Ansicht bestätigt wurde.

α-Methyläther des β-Naphtochinondioxims, $C_{10}H_6\begin{matrix}NOH(\beta)\\NOCH_3(\alpha)\end{matrix}$

Bei der Darstellung dieses Äthers gieng ich direct vom α-Nitroso-β-Naphtol aus, bereitete mir den von *Ilinski*[1]) bereits näher untersuchten Methyläther und behandelte denselben mit Hydroxylamin. 2,5 *gr* des Äthers und 1 *gr* salzsaures Hydroxylamin wurden zuerst in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Bei dieser Methode zeigte es sich aber, dass sich Diisonitrosonaphtalindihydrür gebildet hatte, da die Salzsäure wahrscheinlich verseifend auf den zuerst entstandenen Äther wirkte. Die Einwirkung musste desshalb auf andere Weise vorgenommen werden, und zwar so, dass man freies Hydroxylamin in Anwendung brachte. Ich nahm dieselbe Quantität des Äthers, löste denselben in Alkohol und setzte die mit Natriumalkoholat neutral gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin hinzu. Man darf jedoch hiebei keinen Überschuss an Natriumalkoholat anwenden, da sonst der Versuch ebenfalls fehlschlägt. Kocht man die alkoholische Lösung des Äthers mit freiem Hydroxylamin, so bemerkt man schon nach kurzem Stehenlassen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von grünlich-gelben Krystallnadeln, welche auf die Art gereinigt werden, dass man die alkoholische Lösung

[1]) Ber. XVII, 2588.

mit Thierkohle kocht und dann auskrystallisiren lässt. Im reinen Zustand ist der Körper hellgelb gefärbt und zeigt den Schmelzpunkt 158—159°. In Wasser ist er unlöslich, in alkalischen Flüssigkeiten löst er sich mit gelber Farbe.

Die Analysen stimmten auf die Formel $C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\\NOCH_3\end{matrix}$

0,2270 *gr* Substanz gaben 0,5402 Kohlensäure und 0,1098 Wasser; 0,2333 *gr* gaben bei 20° C und 725 *mm* Druck 28,3 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
C	 65,34	64,89 %
H	 4,95	5,36 %
N	 13,86	13,88 %

Daraus ergiebt sich, dass ein Diisonitrosonaphtalindihydrür vorliegt, in welchem ein Wasserstoffatom einer Isonitrosogruppe und zwar das in der α-Stellung durch CH_3 ersetzt ist.

Die Constitution des Körpers geht aus seiner Bildung hervor:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\ (\beta)\\NOCH_3\ (\alpha)\end{matrix} + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_6\begin{matrix}NOH\ (\beta)\\NOCH_3\ (\alpha)\end{matrix}$$

Der entsprechende *Äthyläther* ist von *Ilinski*[1]) in ähnlicher Weise aus dem Äthyläther des α-Nitroso-β-naphtols erhalten worden. Er beschreibt ihn als in derben, grünen Nadeln krystallisirend. Schmelzpunkt = 153°.

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Methyläther des β-Nitroso-α-naphtols.

Ich stellte mir nach der Vorschrift von *Henriques* und *Ilinski*[2]) β-Nitroso-α-naphtol dar und verwandelte das-

[1]) Ber. XIX, 341.
[2]) Ber. XVIII, 704.

selbe in den bereits von *Fuchs*[3]) dargestellten Methyläther. Auf diesen liess ich in gleicher Weise freies Hydroxylamin einwirken, wie ich dies beim isomeren Äther gethan. Bei diesem Process musste sich der α-Methyläther des Diisonitrosonaphtalindihydrürs bilden.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O & (\alpha)\\ NOCH_3 & (\beta)\end{matrix} + H_2NOH = H_2O + C_{10}H_6\begin{matrix}NOH & (\alpha)\\ NOCH_3 & (\beta)\end{matrix}$$

Hiebei resultirte ein hellgelbes Öl, welches sich beim Stehen an der Luft leicht bräunte und in Alkalien löslich war.

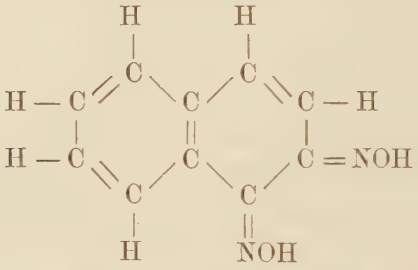
Es war dasselbe jedenfalls der gesuchte Äther und dieselbe Verbindung, die ich vorher durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz erhalten hatte. Daraus gienge hervor, dass das Silbersalz die Constitution

$C_{10}H_3\begin{matrix}NOH & (\alpha)\\ NOtg & (\beta)\end{matrix}$ haben muss. Es wäre demnach nur die β-Isonitrosogruppe allein, welche ihren Wasserstoff durch Metalle vertreten lässt.

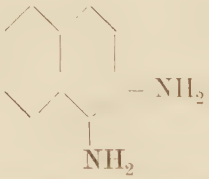
[3]) Ber. VIII, 600.

Reduction des β-Naphtochinondioxims.

Das Diisonitrosonaphtalindihydrür musste sich durch Wasserstoff leicht reduciren lassen. In Anbetracht dessen, dass die Constitution dieses Körpers durch das Schema



ausgedrückt ist, war bei der Reduction ein *Naphtylendiamin* von folgender Constitution zu erwarten:



Schon vor einigen Jahren hat *Griess*[1]) ein Naphtylendiamin beschrieben, dem er die eben angeführte Constitutionsformel zuschrieb. Er gieng von β-Naphtylamin aus. Auf die wässerige Lösung des salzsauren Salzes, liess er die äquivalente Menge von p-Amidobenzolsulfosäure einwirken. Er erhielt so eine Verbindung, der er die Formel

[1]) Ber. XV, 2193.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N{=}N-C_6H_4SO_3H\ (\alpha) \\ NH_2\ (\beta) \end{cases}$$

zuschrieb. Durch Reduction dieser β-Naphtylaminazobenzolsulfosäure kam er zu einem Naphtylendiamin vom Schmelzpunkte 95°, dem dann die Formel

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2\ (\alpha) \\ NH_2\ (\beta) \end{cases}$$ zukommen müsste. Diese Formel ist aber nicht ganz bewiesen, denn es steht nicht ganz fest, dass bei der Entstehung des Ausgangskörpers die Diazobenzolsulfosäure auf ein α-Wasserstoffatom und zwar das zur Amidogruppe benachbarte eingewirkt hat.

Vor einiger Zeit hat *Lawson*[1]) auf ähnlichem Wege dasselbe Naphtylendiamin erhalten, indem er auf β-Naphtylamin Diazobenzolsulfat einwirken liess, er kam hierbei zu einer Verbindung, der nach den Untersuchungen von *Zincke*[2]) wohl die Formel $C_{10}H_6 \begin{cases} N-NH-C_6H_5\ (\alpha) \\ NH\ (\beta) \end{cases}$ zukommen dürfte. Durch Reduction dieses Körpers kam er zum Naphtylendiamin vom Schmelzpunkte 95°. Auch in diesem Falle herrscht bezüglich der Stellung der Imidgruppe und des Restes $=N-NH-C_6H_5$ die gleiche Unsicherheit, wie bei der β-Naphtylaminazobenzolsulfosäure; wenn ich nun bei der Reduction des β-Naptochinondioxims zu demselben Diamin gelangte, das *Griess* und *Lawson* gewonnen haben, so war die von diesen gegebene Constitutionsformel erwiesen.

---

[1]) Ber. XVIII, 2426.
[2]) Ber. XVIII, 3139.

Die Reduction des β-Naphtochinondioxims wurde mit 2,5 *gr.* ausgeführt, indem dasselbe in Alkohol gelöst und mit 9,5 *gr* Zinnchlorür aufgekocht wurde. Es trat sofortige Lösung ein und die Reactionsmasse wurde nun in einen grossen Überschuss von concentrirter Salzsäure gegossen. Sofort schieden sich röthlich gefärbte Krystalle aus, welche sich später als salzsaures Salz eines Naphtylendiamins herausstellten.

Behufs Reinigung wurden dieselben von der überschüssigen Salzsäure abgegossen, in wenig Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und abermals in concentrirte Salzsäure eingetragen. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Operation gelang es mir endlich, ziemlich ungefärbte Krystalle zu erhalten, welche sich durch die Analyse als salzsaures Naphtylendiamin von der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2HCl\\NH_2HCl\end{cases}$ erwiesen.

0,2288 *gr* Substanz gaben bei 24° C. und 725 *mm* Druck 24,7 *ccm* feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2Cl_2$	Gefunden
N ... 12,12	11,52 %

Ich habe aus diesem salzsauren Salz nach dem Vorgange von *Lawson* die freie Base dargestellt, indem ich eine kleine Partie des salzsauren Salzes in Wasser löste und mit einem Überschuss von kohlensaurem Natron versetzte. Es schieden sich farblose Kryställchen aus, welche wegen der raschen Zersetzlichkeit sofort abgesaugt werden mussten. Sie wurden abgepresst und im Vacuum getrocknet. Dabei zeigte es sich aber, dass sie sich rasch zersetzten und verfärbten. Unter solchen Umständen konnte

keine Analyse gemacht werden, und ich musste mich mit der Bestimmung des Schmelzpunktes begnügen, welcher bei 90° lag. Der Schmelzpunkt des von *Griess* hergestellten Körpers liegt nun bei 95° und schon dieses spricht für die Identität meines Naphtylendiamins mit dem von *Griess*. Um neue Belege für die Identität zu erbringen, stellte ich mir jene chinoxalinartigen Verbindungen dar, welche *Lawson*[1]) aus dem Naphtylendiamin von *Griess* gewonnen hat.

Diphenylnaphtochinoxalin.

Das salzsaure Naphtylendiamin wurde mit Alkohol übergossen und durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak in Lösung gebracht. Darauf wurde die berechnete Menge von in Alkohol gelöstem Benzil hinzugegossen und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Binnen Kurzem fiengen sich Kryställchen abzuscheiden an, welche einigemal aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Analyse bewies, dass sich ein Molekül Naphtylendiamin mit einem Molekül Benzil unter Austritt von zwei Molekülen Wasser condensirt hatten.

0,2320 *gr* Substanz gaben bei 24° C. und 724 *mm* Druck 17,7 *ccm* feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{16}N_2$	Gefunden
N ... 8,44	8,14 %

Die Constitution des Körpers ist nach seiner Entstehung durch folgende Formel auszudrücken:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = C - C_6H_5 \\ | \\ N = C - C_6H_5 \end{cases}$$

[1]) Ber. XVIII, 2426.

Im reinen Zustande stellt der Körper hellbraune Blättchen dar vom Schmelzpunkte 147—148°, und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von *Lawson* aus seinem Naphtylendiamin und Benzil erhaltenen Condensationsproducte überein.

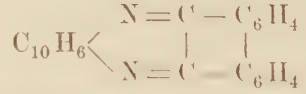
Diphenylennaphtochinoxalin.

Gleiche Gewichtstheile salzsaures Naphtylendiamin und Phenanthrenchinon wurden, das erstere in Alkohol unter Zusatz von einem Tropfen Ammoniak gelöst, das letztere in eisessigsaurer Lösung, zusammengebracht und einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten schieden sich die Krystalle des Einwirkungsproductes aus, welche abfiltrirt und aus Benzol umkrystallisirt wurden.

0,1125 *gr* Substanz gaben bei 22° und 720 *mm* Druck 8,5 *ccm* feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{24}H_{14}N_2$	Gefunden
N ... 8,45	8,13 %

Im reinen Zustande stellt der Körper bräunlich gefärbte Nädelchen dar, welche den Schmelzpunkt von 264° zeigten. In seinen Eigenschaften stimmte er mit dem von *Lawson* erhaltenen Condensationsproducte überein, welcher angibt, dass dasselbe bis 273° schmilzt. Nach seiner Bildungsweise musste dem Körper folgende Constitution zukommen:



Durch diese Condensationsversuche war die Identität meines Naphtylendiamins mit dem von *Griess* erhaltenen

nachgewiesen, zugleich war dieses auch mit dem *β-Naphtochinon* in directen Zusammenhang gebracht. *Es ist dadurch festgestellt, dass sich in diesem Naphtylendiamin die beiden Amidogruppen in derselben Stellung zu einander befinden, welche den Sauerstoffatomen im β-Naphtochinon zukommt.*

Oxydation des β-Naphtochinondioxims.

Schon vor längerer Zeit hat Herr Prof. *H. Goldschmidt* versucht, das β-Naphtochinondioxim zu oxydiren; er hoffte auf diesem Wege zu einem Dinitronaphtalin zu gelangen. Die Oxydationsversuche, die durch die Einwirkung von Ferridcyankalium auf eine alkalische Lösung des Dioxims ausgeführt wurden, ergaben einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 126° C., dessen Analyse aber nicht auf ein Dinitronophtalin stimmte. Später hat Herr Dr. *Schmid* die Oxydation von Neuem versucht, indem er Salpetersäure auf eine Eisessiglösung des Dioxims einwirken liess. Hiebei, wie auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, war er ebenfalls zu der Verbindung vom Schmelzpunkt 126° gelangt.

Ich habe nun diesen Körper näher studirt und mir grössere Quantitäten desselben auf folgende Weise hergestellt. Das rohe Dioxim wurde in überschüssigem Alkali gelöst, die filtrirte Lösung mit einer heissen Ferridcyankaliumlösung versetzt und aufgekocht. Es schied sich ein compacter, hellgelber Niederschlag aus, der filtrirt und mehrmals aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. So erhielt ich farblose, lange, dünne Nadeln vom Schmelzpunkte 126° C. Eine Reihe von

Präparaten, von verschiedenen Darstellungen, wurden nun der Analyse unterworfen. Hierbei ergab es sich, dass dem Körper die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ zukommen muss, dass er sich also vom β-Naphtochinondioxim durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

I. 0,1716 *gr* Substanz gaben 0,4074 *gr* Kohlensäure und 0,0629 *gr* Wasser.

II. 0,2679 *gr* Substanz gaben 0,6374 *gr* Kohlensäure und 0,0940 *gr* Wasser.

III. 0,1830 *gr* Substanz gaben 0,436 *gr* Kohlensäure und 0,0593 *gr* Wasser.

IV. 0,0869 *gr* Substanz gaben bei einer Temperatur von 22° und 730 *mm* Druck 11,7 *ccm* feuchten Stickstoff.

V. 0,0890 *gr* Substanz gaben bei einer Temperatur von 21° und 713 *mm* Druck 12,7 *ccm* feuchten Stickstoff.

	Gefunden					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{10}H_6N_2O_2$
C	64,75	64,91	64,67	—	—	64,52 %
H	4,07	3,93	3,60	—	—	3,23 %
N	—	—	—	14,76	15,20	15,02 %

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin, ist aber in Wasser, Alkalien und Säuren, selbst in concentrirten unlöslich. Es scheint nach den oben mitgetheilten Versuchen unter Anwendung nahezu sämmtlicher Oxydationsmittel dieser Körper zu entstehen. Ich selbst habe mich überzeugt, dass er durch die Einwirkung von Silberoxyd auf alkalische Lösungen des Dioxims auch erhältlich ist. Hingegen entsteht der Körper nicht, wenn man anstatt des Naphtochinondioxims von seinem *Anhydrid*,

$C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle O$, ausgeht. Als eine eisessigsaure Lösung desselben mit Salpetersäure versetzt erwärmt wurde, war keinerlei Einwirkung zu beobachten. Um über die Constitution der Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ Aufschluss zu erhalten, suchte ich dieselbe zu reduciren. Zuerst liess ich auf eine alkoholische Lösung derselben Zinnchlorür einwirken, doch schied sich beim Eingiessen dieser Mischung in Salzsäure die gesammte Menge des Körpers unverändert wieder aus. Nachher kochte ich eine Partie desselben Körpers mit Zinnchlorür und Salzsäure längere Zeit hindurch; auch in diesem Falle war keine Einwirkung wahrzunehmen. Ebenso konnte auch durch die Reaction von Natrium auf alkoholische Lösungen eine Reduction nicht bewirkt werden. Der Körper schliesst sich in dieser seiner Unfähigkeit, reducirt zu werden, an das Benzolazimidonaphtalin von *Zincke* [1]) an, das ja auch durch die Oxydation eines β-Naphtochinonabkömmlings, der Verbindung $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH\\NNHC_6H_5\end{matrix}\right.$ erhalten wurde.

Es wäre möglich, dass die Constitution des Oxydationsproductes durch die Formel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NO\\|\\NO\end{matrix}\right.$ ausgedrückt wäre. In diesem Falle wären bei der Oxydation lediglich die beiden Wasserstoffe der Isonitrosogruppe angegriffen worden.

Um mich nun zu überzeugen, dass dies wirklich der Fall ist, dass nicht etwa Wasserstoffatome des Naphtalinkerns bei der Oxydation herausgenommen werden, untersuchte ich auch noch die

[1]) Ber. XVIII, 3136.

Oxydation des β-Diphenylglyoxims.

Diese Verbindung, welcher die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CNOH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CNOH \end{array}$$

zukommt, wurde von *Goldschmidt*[2]) durch Erhitzen einer alkoholischen Benzillösung mit salzsaurem Hydroxylamin auf 150° erhalten.

Wenn bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtochinondioxim wirklich nur die Isonitrosogruppen angegriffen werden, so war zu erwarten, dass das Diphenylglyoxim oxydirt in einen der Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ analogen Körper der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=NO \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5-C=NO \end{array}$$

übergehe. Ich stellte mir eine grössere Quantität des Diphenylglyoxims dar, löste dasselbe in überschüssigem Alkali und oxydirte es ebenfalls mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz. Beim Erhitzen schied sich ein hellgelber Niederschlag ab, durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhielt ich das Oxydationsproduct endlich als farblose, glänzende, flache Nadeln vom Schmelzpunkte 114°.

Die Analyse ergab, dass der neue Körper wirklich 2 Wasserstoffatome weniger enthielt, als das Ausgangsproduct.

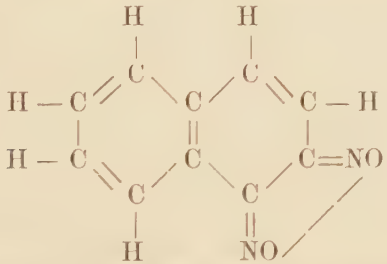
0,1568 *gr* Substanz gaben 0,4053 *gr* Kohlensäure und 0,0632 *gr* Wasser.

0,1323 *gr* Substanz gaben bei 23° und 712 *mm* Druck 14,8 *ccm* feuchten Stickstoff.

[2]) Ber. XVI, 2176.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 70,59	70,49 %
H 4,21	4,48 %
N 11,77	11,78 %

Es scheint also der Oxydationsprocess in ganz analoger Weise verlaufen zu sein. Dies spricht dafür, dass bei der Oxydation des Naphtochinondioxims keinerlei Einwirkung auf die Wasserstoffe des Naphtalinkerns erfolgt sein kann. Es dürfte also die Constitutionsformel



die wahrscheinlichste für die Verbindung $C_{10}H_6N_2O_2$ sein.

Aus diesen Untersuchungen des β-Naphtochinondioxims geht hervor:

1. Nur die in β befindliche Isonitrosogruppe vermag ihren Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen.

2. Bei der Reduction geht es in das bei 95° schmelzende Naphtylendiamin über; damit ist zugleich die Constitution dieser Base als α-β-Orthodiamin bewiesen.

3. Oxydationsmittel führen das β-Naphtochinondioxim in eine Verbindung $C_{10}H_6\begin{matrix}NO\\|\\NO\end{matrix}$ über. Ein ähnliches Verhalten scheint auch noch anderen Dioximen zuzukommen.